

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

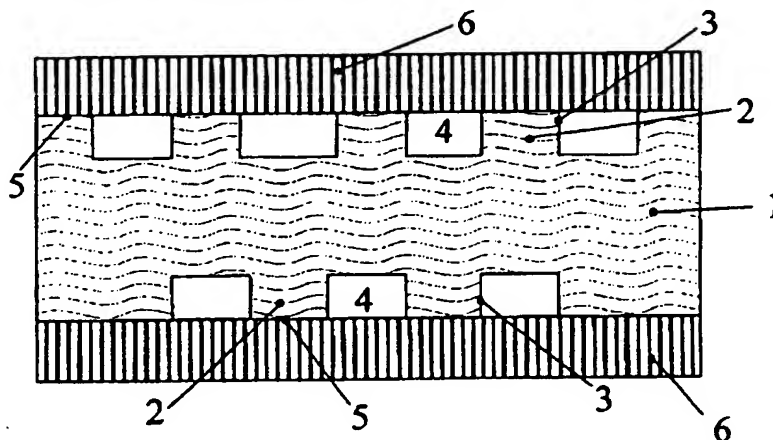
(51) Internationale Patentklassifikation : H01M	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23006
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Juni 1997 (26.06.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02366 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. December 1996 (06.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 47 699,9 20. December 1995 (20.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): QUADAKKERS, Willem, J. [NL/NL]; Zinkenstraat 4 A, NL-6363 BN Wijnandsrade (NL). (74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Rechts- und Patentabteilung, D-52425 Jülich (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, KR, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

(54) Title: SELECTIVELY COATED BIPOLAR PLATE

(54) Bezeichnung: BIPOLARE PLATTE MIT SELEKTIVER BESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to a bipolar plate (1) consisting of a chromium oxide-forming alloy with an electrically insulating, corrosion-reducing layer in the region of the gas guiding surfaces (3). Said layer has a mixed oxide layer on the electrode contact surface (5) to improve the conductivity and reduce the evaporation rate. The invention also relates to a process for producing the bipolar plate in which a chromium oxide-forming alloy is used as the plate material and an electrically insulating, corrosion-reducing surface coating is applied in the region of the gas guiding surfaces. The surface is then electrochemically coated with metals from which is formed an oxide layer of high conductivity and low evaporation rate in comparison with the chromium oxide-forming alloy when used in the fuel cell. The invention also relates to a plate consisting of a chromium oxide-forming alloy with cobalt, nickel or iron enrichment layers in the region of the electrode contact surface.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine bipolare, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden Platte (1) mit einer Korrosionseffekte vermindern, elektrisch isolierenden Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3). Diese weist eine auf der Elektrodenkontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampfrate auf. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der bipolaren Platte, bei der als Plattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung verwendet und eine elektrisch isolierende, Korrosionseffekte vermindern Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird. Anschließend wird die Oberfläche mit Metallen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampfrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet, elektrochemisch beschichtet. Ferner bezieht sich die Erfindung auf eine aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehende Platte mit einer schichtförmigen Anreicherung mit Kobalt, Nickel oder Eisen im Bereich der Elektrodenkontaktfläche.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LT	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

B e s c h r e i b u n g

Bipolare Platte mit selektiver Beschichtung

Die Erfindung bezieht sich auf eine aus einer chrom-oxidbildenden Legierung bestehenden bipolare Platte einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit einer Korrosionseffekte vermindernenden Schicht im Bereich der Gasleitflächen sowie ein Herstellungsverfahren für diese Platte. Eine derartige bipolare Platte sowie ein Herstellungsverfahren sind aus DE 44 10 711 C1 bekannt.

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC) ermöglicht eine direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie. Der Brennstoff (H_2 , CH_4 , CO etc.) wird von einem Oxidationsmittel (O_2 , Luft) durch einen sauerstoffleitenden Feststoffelektrolyten (Y-stabilisiertes ZrO_2) getrennt. Bei einer Betriebstemperatur der Zelle von etwa $950^\circ C$ werden Sauerstoffionen von der Kathodenseite durch den Elektrolyten geleitet, die an der Anode mit dem Brennstoff reagieren. Wegen des Ladungsausgleichs fließt ein Elektronenstrom in gleicher Richtung.

Damit die genannten Reaktionen mit genügend hohen Umsätzen ablaufen können, muß der Elektrolyt mit porösen, katalytisch wirkenden Elektrodenmaterialien beschichtet sein. Im allgemeinen besteht die Anode (Brennstoff-

seite) aus einem Ni/ZrO₂-Cermet, die Kathode (Sauerstoffseite) aus LaMn-Perowskit.

Die Spannung, die an einer Einzelzelle abgegriffen werden kann, ist recht niedrig (kleiner 1 V). Um die SOFC-Technik für die Stromerzeugung nutzen zu können, müssen daher mehrere Zellen zusammengeschaltet werden. Daher ist noch eine weitere Zellkomponente nötig, nämlich die bipolare Platte, die auch Interkonnektor genannt wird. Im Gegensatz zum Elektrolyten und den Elektroden, die größenordnungsmäßig 100 µm dick sind, ist die bipolare Platte bei den heute diskutierten SOFC-Flachzellen-Konzepten einige Millimeter dick und bildet dabei nicht nur das gaszuleitende Verbindungsglied zwischen den Einzelzellen, sondern auch die tragende Komponente der Zelle (EP 0338 823 A1).

Bei Betriebstemperaturen bis größenordnungsmäßig 1000 °C muß die bipolare Platte daher folgende Eigenschaften besitzen: ausreichende mechanische Festigkeit, Gasdichtigkeit, einfache (kostengünstige) Herstellbarkeit, thermische Ausdehnung, die den keramischen Elektrodenmaterialien ähnelt, gute elektrische Leitfähigkeit, Korrosionsbeständigkeit in dem oxidierenden Gas (Luft) und dem Brennstoff (H₂O/H₂) und Kompatibilität mit den Elektrodenmaterialien.

Zur Zeit werden zwei Werkstoffgruppen als Bipolarplattenmaterial diskutiert: Keramiken auf LaCrO₃-Basis sowie metallische Hochtemperatur-Werkstoffe. Letztere werden neuerdings wegen besserer Zähigkeit, besserer

elektrischer Leitfähigkeit und leichterem Bearbeitbarkeit favorisiert. Aufgrund der geforderten Heißgas-Korrosionsbeständigkeit kommen nur Cr_2O_3 oder Al_2O_3 bildende Hochtemperatur-Werkstoffe in Frage. Dabei scheiden Legierungen auf NiCr- oder FeNiCr-Basis wegen des zu hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\cong 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zu $\cong 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Elektrolyt/Elektroden) nach dem heutigen Kenntnisstand im allgemeinen aus.

Generell kann gesagt werden, daß Al_2O_3 bildende Legierungen mit sehr langsamem Schichtwachstum zwar eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Cr_2O_3 bildende Legierungen zeigen. Jedoch treten durch die Al_2O_3 -Bildung Probleme wegen der Erhöhung des Übergangswiderstandes an den Kontaktstellen zwischen bipolarer Platte und Elektrode auf. Daher sind chromoxidbildende Legierungen als Interkonnektorwerkstoff vorgesehen und zwar vor allem Legierungen auf Cr- oder FeCr-Basis. Sie haben den zusätzlichen Vorteil eines geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Jedoch verhalten sich die relativ rasch bildenden, dickeren Oxidschichten mechanisch instabil. Sie platzen ab und können so den Gasfluß in den Gaskanälen bei Langzeitbetrieb beeinträchtigen. Außerdem besitzen die nach langen Zeiten gebildeten, dicken Cr_2O_3 -Schichten eine geringe elektrische Leitfähigkeit und bilden bei hohem Sauerstoffdruck (wie er auf der Kathodenseite herrscht) flüchtige Chromoxide oder -hydroxide, die die Kathode oder die Kathode/Elektrolyt-Grenzfläche "vergiften".

Zur Lösung des Problems der sich bildenden, mechanisch instabilen Oxidschichten ist gemäß DE 44 10 711 C1 vorgesehen, als Bipolarplattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung vorzusehen. Die Legierung ist im Bereich der Gasleitflächen mit einer aus Aluminium bestehenden Schutzschicht versehen. Die Aluminiumschicht wandelt sich bei den in der Brennstoffzelle herrschenden hohen Temperaturen auf ihrer Oberfläche in eine Al_2O_3 -Schicht um. Die Al_2O_3 -Schicht setzt Korrosionseffekte herab.

Nachteilhafte Auswirkungen sich bildender Chromoxidschichten im Bereich der Kontaktflächen zwischen Elektroden und bipolarer Platte müssen jedoch bei dieser bipolaren Platte unverändert hingenommen werden.

Aus DE 42 42 570 A1 ist bekannt, neben den genannten FeCr- und Cr-Basislegierungen als Interkonnektorwerkstoff für Festoxid-Brennstoffzellen eine Mischung aus CrNi-Legierung und 50 bis 85 Gew. % (bezogen auf die Mischung) Oxidkeramik einzusetzen, die insbesondere aus Siliciumoxid oder Aluminiumoxid besteht und zur Einstellung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten dienen soll. Spezielle Ausführungsdetails und deren mögliche Verhaltensweisen als bipolare Platte sind der Druckschrift jedoch nicht zu entnehmen.

Auch bei dieser bipolaren Platte ist zu erwarten, daß Chromoxidschichten mit oben genannten Problemen entstehen werden.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer bipolaren Platte nebst einfachem Herstellungsverfahren, die oxidationsbeständig ist, eine gute Leitfähigkeit an der Grenzfläche zur Elektrode und eine geringe Abdampfrate von flüchtigem Chromoxid/hydroxid aufweist.

Gelöst wird die Aufgabe durch eine bipolare Platte mit den Merkmalen der Vorrichtungsansprüche. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den rückbezogenen Ansprüchen. Gelöst wird die Aufgabe ferner durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Verfahrensanspruchs.

Elektrodenkontaktfläche ist die Grenzfläche zwischen bipolarer Platte und Elektrode.

Eine Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampfrate wird z. B. durch Aufbringen einer dünnen Schicht aus einem Metall oder aus Metalloxiden erreicht, die bei Hochtemperatureinsatz mit Cr oder/und Cr_2O_3 an der Oxid/Gas-Grenzfläche ein Mischoxid (z. B. von Spinelltyp) bildet. Dieses Mischoxid muß eine geringere Abdampfrate als Cr_2O_3 aufweisen und außerdem durch Einbau der Metallionen in das Cr_2O_3 dessen elektrische Leitfähigkeit erhöhen.

Hierfür geeignete Metalle oder deren Oxide sind z. B. Ni, Co oder Fe, wobei der Einfluß von Ni auf die elektrische Leitfähigkeit von Cr_2O_3 am größten ist.

Die Metalle oder deren Oxide können z. B. durch übliche PVD oder CVD-Verfahren aufgebracht werden. Ein kostengünstiges Verfahren für die Metalle ist außerdem galvanische Abscheidung bzw. Elektroplattieren.

Gemäß Haupt- und den hierauf rückbezogenen Ansprüchen ist ferner eine korrosionsvermindernde, elektrisch isolierende Schicht im Bereich der Gasleitflächen vorgesehen. Daß diese Schicht elektrisch isolierend ist, ermöglicht auf einfache Weise eine selektive Herstellung verschiedener Schutzschichten auf der bipolaren Platte, die optimale Eigenschaften bezüglich der gestellten Anforderungen aufweisen. Beispielsweise kann im Bereich der Gasleitflächen eine Al_2O_3 -Schutzschicht vorgesehen werden, die ausgezeichnete korrosionsvermindernde Eigenschaften aufweist. Daß diese Schicht darüber hinaus elektrisch isolierend ist, ermöglicht vorteilhaft auf einfache, elektrochemische Weise die Aufbringung einer hiervon verschiedenen Schutzschicht im Bereich der Elektrodenkontaktflächen. Es ist so möglich, eine weitere Schutzschicht mit anderen physikalischen Eigenschaften, nämlich elektrisch leitfähigen Eigenschaften im Bereich der Elektrodenkontaktfläche aufzubringen.

Zur Herstellung einer bipolare Platte wird verfahrensgemäß eine entsprechende chromoxidbildende Legierung gemäß DE 44 10 711 C1 derart beschichtet, daß eine Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird, die elektrisch isoliert sowie Korrosionseffekte vermindert.

Eine derartige Beschichtung kann beispielsweise in Form einer Al_2O_3 -Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen erfolgen.

Zu diesem Zweck wird beispielsweise die Oberfläche der bipolaren Platte mit Aluminium angereichert. Bei Tempe-

5 raturen von z. B. 1000 °C wird die angereicherte Schicht voroxidiert, so daß sich auf der gesamten Interkonnektoroberfläche Al_2O_3 bildet. Die Oxidschicht und die Al-angereicherte Zone wird von den Stegoberflächen der bipolaren Platte (d. h. von den Kontaktflächen mit den Elektroden) durch einen konventionellen Schleifvorgang entfernt.

10 Die Schichtdicke sollte einige Mikrometer betragen. Geeignet ist insbesondere eine Schichtdicke von 1 bis 3 μm .

15 Anschließend wird eine elektrochemische Beschichtung der Oberfläche mit Metallen vorgenommen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampftrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet. Es wird durch ein elektrochemisches Verfahren beschichtet, damit keine Beschichtung im Bereich der Gasleitflächen mehr erfolgt. Diesen Zweck erfüllt beispielsweise eine galvanische Beschichtung. Geeignete Metalle sind z. B. 20 Nickel, Cobalt oder Eisen. Es entsteht so eine schichtförmige Anreicherung im Sinne des nebengeordneten Vorrichtungsanspruch.

25 Vorzugsweise wird eine dünne Schicht von z. B. ca. 1 - 10 μm , insbesondere 1 - 3 μm elektrochemisch abgeschieden. Da auf den Gaskanalwänden eine Schicht mit elektrisch isolierenden Eigenschaften vorliegt, wird an diesen Stellen keine metallische Abscheidung auftreten. Die Abscheidung geschieht nur auf den Teilen der bipo-

lare Platte, die metallisch blank sind, also wie erwünscht auf den Stegoberflächen (Elektrodenkontaktfläche).

5 Mittels des Verfahrens wird so eine selektiv beschichtete bipolare Platte hergestellt, die aus einer chromoxidbildenden Legierung besteht. Diese weist im Bereich der Gasleitflächen eine Schutzschicht auf, die Korrosionseffekte vermindert und ein elektrischer Isolator ist. Z. B. handelt es sich um eine dünne Al_2O_3 -Schicht.
10 Im übrigen ist sie mit einer Metallschicht an der Elektrodenkontaktfläche überzogen. Als Metalle kommen insbesondere Fe, Ni oder Co in Betracht, da diese die physikalischen Eigenschaften des Cr_2O_3 in gewünschter Weise modifizieren.

15 Als Bipolarplattenmaterialien eignen sich Chrom-, NiCr-FeCr-, Chrom-Nickel-Legierungen. Bevorzugt werden jedoch Chrom- oder Eisen-Chrom-Legierungen verwendet. Eine aus z. B. Aluminium bestehende Anreicherungsschicht auf den Gaskanalwänden sollte eine Dicke zwischen 20 und 200 μm , insbesondere 50 bis 100 μm , aufweisen.
20 Die metallische Schicht auf den Stegoberflächen sollte 1 - 10 μm , insbesondere 1 - 3 μm betragen.

Es zeigen:

- 25 Fig. 1 Schnitt durch eine zwischen Anode und Kathode angeordnete bipolare Platte;
Fig. 2 Ausschnitt einer bipolaren Platte und die einzelnen Schritte bei der selektiven Beschichtung.

Fig. 1 zeigt die bipolare Platte 1 aus einer chromdi-
oxidbildenden Legierung und zwar für $T \geq 900$ °C eine
Cr-Basis-Legierung oder für $T \leq 900$ °C einen ferriti-
schen Stahl mit 12 - 35 Gew. % Cr. Die typische Form
5 (Platte von einigen Millimetern Dicke mit Gaskanälen)
kann nach herkömmlicher Art durch zerspanende Bearbei-
tung eines Blechmaterials hergestellt werden oder mit-
tels einer endkonturnahen Fertigung (near-net-shape
Verfahren) nach pulvermetallurgischen Methoden (MIM,
10 WPP). Die Stege 2 auf der Platte 1, die die Seiten-
wände 3 der Gaskanäle 4 bilden, werden zunächst gering-
fügig höher gefertigt, als in der Endform gewünscht ist
(Fig. 2a), um der abschließenden Abtragung von Al-An-
reicherungs- 7 und Oxidschichten 8 auf den Kontaktflä-
15 chen 5 zwischen bipolarer Platte 1 mit den Elektroden 6
(Stirnflächen) Rechnung zu tragen.

Die so vorgefertigte bipolare Platte wird einem konven-
tionellen Alitierungsvorgang unterzogen. Dazu wird die
Platte in einem Pulvergemisch aus einem Inertmaterial
20 (z. B. Al_2O_3 , 90 %), einem Chlorid/Fluorid-Aktivator
(z. B. NaCl oder NH_4Cl , 5 %) und Al-Pulver (5 %) bei
erhöhter Temperatur (600 - 1300 °C) unter Schutzgasat-
mosphäre (z. B. Argon) ausgelagert. Typische Alitier-
bedingungen wären 3 h bei 1000 °C. Dabei entsteht auf
25 der Oberfläche der Platte (Stirnflächen 5 der Stege und
Wände 3 der Gaskanäle) eine Al-angereicherte Zone 7 ge-
mäß Fig. 2a. Bei Vorliegen einer Cr-Basis-Legierung
bilden sich z. B. intermetallische Phasen vom Typ
 Cr_3Al_8 oder Cr_4Al_9 . Für die Anreicherung der Oberfläche

mit Al können unterschiedliche Alitertechniken oder auch andere Methoden angewandt werden, falls dies aus verfahrenstechnischen Gründen erwünscht wäre, z. B. CVD, PVD oder mechanische Beschichtung.

5 Nach der Al-Anreicherung erfolgt die in Fig. 2b gezeigte Voroxidation zur Bildung einer dünnen Al_2O_3 -Schicht 8 auf der Oberfläche des Interkonnektors (z. B. durch Oxidation in Luft bei 1000 °C für 1 h).

10 Durch eine einfache großflächige mechanische Bearbeitung (z. B. Schleifen) wird die Al_2O_3 -Schicht 8 und die Al-angereicherte Schicht 7 von den Stirnflächen 5 der Stege 2 entfernt. Deren anfängliche Überdimensionierung wird der Dicke des abzuschleifenden Materials gerecht. Die Überdimensionierung soll größer sein als die Dicke
15 der Al_2O_3 -Schicht 8 plus die Eindringtiefe des Aluminiums in der Al-angereicherten Zone 7 (siehe Fig. 2c).

Dann erfolgt eine Beschichtung (Schichtdicke 1 - 10 insbesondere 1- 3 μm) mit Ni, Fe oder Co durch ein elektrochemisches Verfahren (z. B. galvanische Ab-
20 scheidung). Durch die vorhandene Al_2O_3 -Schicht auf den Gaskanalwänden wird hier kein Metall abgeschieden. Die Abscheidung geschieht, wie gewünscht, nur auf den Stegoberflächen 5, d. h. an den Grenzflächen des Interkonnektors mit den Elektroden (vergleiche Fig. 2d).

25 Somit wird erreicht, daß die bipolare Platte in der Endkontur auf den Stirnflächen 5 der Stege 2 eine dünne Schicht 9 aus Metall (Ni, Fe, Co) auf dem Grundmaterial (z. B. Cr-Basis- oder ferritischer FeCr-Legierung)

aufweist, während auf den "Wänden" der Gaskanäle eine aluminiumreiche Schicht 7, bedeckt mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht 8 vorliegt.

5 Bei Betriebsbedingungen (etwa 950 °C in Luft/ O_2 bzw. in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ oder in anderen Brennstoffgemischen) bildet die so hergestellte bipolare Platte auf der Oberfläche 5 der Stege 2 (d. h. an den Kontaktstellen mit den Elektroden) die gewünschte Schicht auf Cr_2O_3 -Basis, die mit Fe, Ni oder Co dotiert und an den Grenzflächen zum Gas
10 mit einem Mischoxid (z.B. CrNi-, Cr/Co- oder Cr/Fe-Spinell) bedeckt ist, während auf den Wänden der Gaskanäle Al_2O_3 weiter aufwächst.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Bipolare, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehende Platte (1) mit einer Korrosionseffekte vermindern, elektrisch isolierenden Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3),
5 gekennzeichnet durch
eine auf der Elektrodenkontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampfrate.
- 10 2. Bipolare Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die auf der Elektrodenkontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht Nickel, Kobalt oder Eisen aufweist.
- 15 3. Bipolare Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die auf der Elektrodenkontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht kleiner als 3 μm dick ist.
- 20 4. Bipolare Platte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Korrosionseffekte vermindern-
de Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3) mit Aluminium angereichert ist.

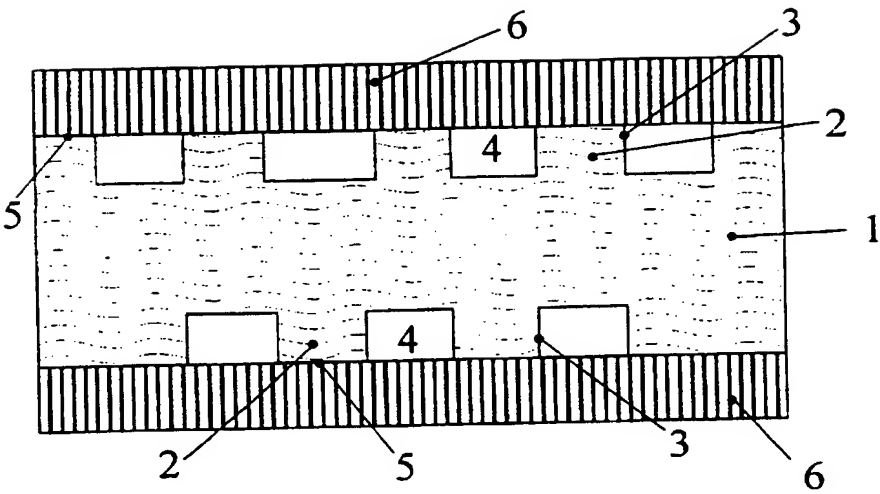
5. Bipolare Platte, bestehend aus einer chromoxidbildenden Legierung, die auf der Elektrodenkontaktfläche (5) eine schichtförmige Anreicherung mit Nickel, Kobalt oder Eisen aufweist.

5

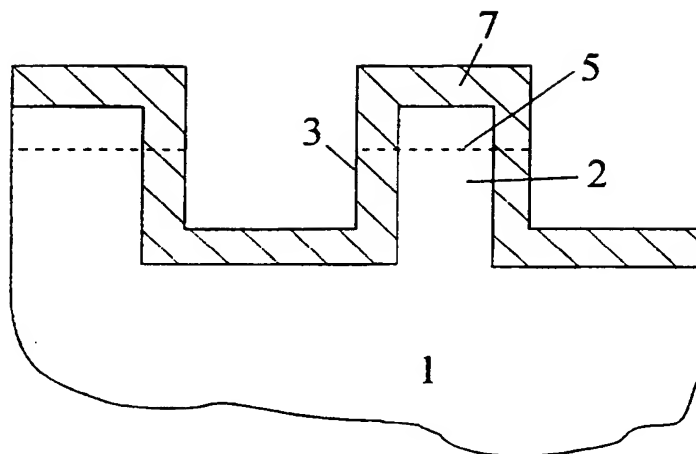
6. Verfahren zur Herstellung einer bipolaren Platte, bei der als Plattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung verwendet und eine elektrisch isolierende, Korrosionseffekte vermindernde Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird, gekennzeichnet durch eine anschließende elektrochemische Beschichtung der Oberfläche - und zwar insbesondere der Elektrodenkontaktfläche (5) - mit Metallen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampfrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet.

10

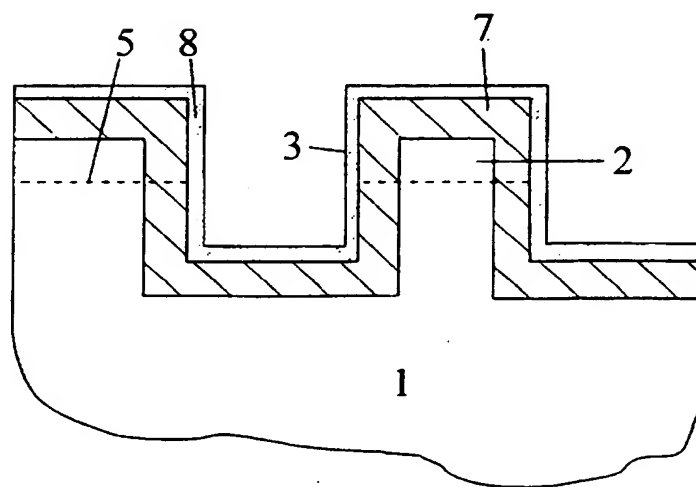
15



Figur 1

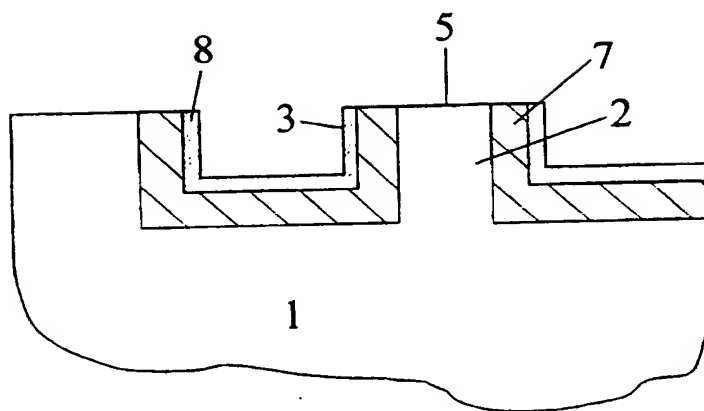


Figur 2a

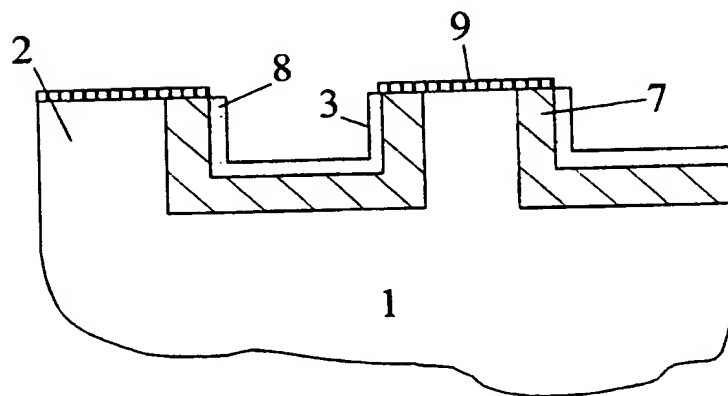


Figur 2b

3/3



Figur 2c



Figur 2d

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:**

H01M 8/02

A3

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23006**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:**

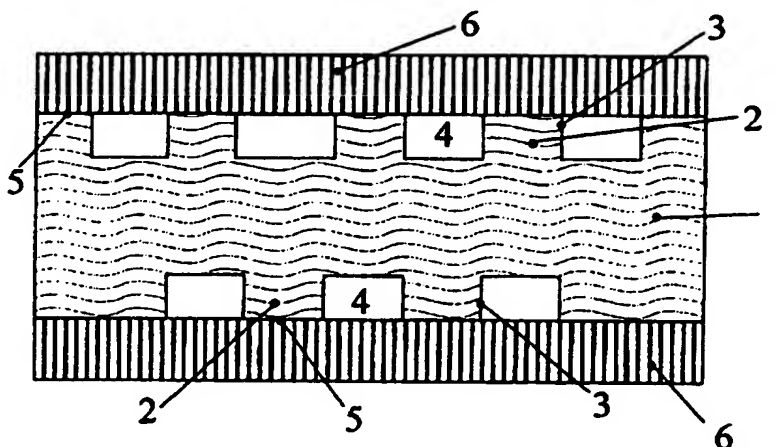
26. Juni 1997 (26.06.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02366**(22) Internationales Anmeldedatum:** 6. December 1996 (06.12.96)**(30) Prioritätsdaten:**

195 47 699.9 20. December 1995 (20.12.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE];
Wilhelm-Johnen-Strasse, D-52425 Jülich (DE).**(72) Erfinder; und****(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** QUADAKKERS, Willem,
J. [NL/NL]; Zinkenstraat 4 A, NL-6363 BN Wijnandsrade
(NL).**(74) Gemeinsamer Vertreter:** FORSCHUNGSZENTRUM
JÜLICH GMBH; Rechts- und Patentabteilung, D-52425
Jülich (DE).**(81) Bestimmungsstaaten:** AU, CA, JP, KR, NO, US, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.***(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen-
berichts:** 24. Juli 1997 (24.07.97)**(54) Title:** SELECTIVELY COATED BIPOLAR PLATE**(54) Bezeichnung:** BIPOLARE PLATTE MIT SELEKTIVER BESCHICHTUNG**(57) Abstract**

The invention relates to a bipolar plate (1) consisting of a chromium oxide-forming alloy with an electrically insulating, corrosion-reducing layer in the region of the gas guiding surfaces (3). Said layer has a mixed oxide layer on the electrode contact surface (5) to improve the conductivity and reduce the evaporation rate. The invention also relates to a process for producing the bipolar plate in which a chromium oxide-forming alloy is used as the plate material and an electrically insulating, corrosion-reducing surface coating is applied in the region of the gas guiding surfaces. The surface is then electrochemically coated with metals from which is formed an oxide layer of high conductivity and low evaporation rate in comparison with the chromium oxide-forming alloy when used in the fuel cell. The invention also relates to a plate consisting of a chromium oxide-forming alloy with cobalt, nickel or iron enrichment layers in the region of the electrode contact surface.



(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf eine bipolare, aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden Platte (1) mit einer Korrosionseffekte vermindern, elektrisch isolierenden Schicht im Bereich der Gasleitflächen (3). Diese weist eine auf der Elektrodenkontaktfläche (5) befindliche Mischoxidschicht zur Erhöhung der Leitfähigkeit sowie Verringerung der Abdampfrate auf. Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung der bipolaren Platte, bei der als Plattenmaterial eine chromoxidbildende Legierung verwendet und eine elektrisch isolierende, Korrosionseffekte vermindern Oberflächenbeschichtung im Bereich der Gasleitflächen durchgeführt wird. Anschließend wird die Oberfläche mit Metallen, aus denen sich eine Oxidschicht mit höherer Leitfähigkeit und geringerer Abdampfrate im Vergleich zur chromoxidbildenden Legierung bei Einsatz in der Brennstoffzelle bildet, elektrochemisch beschichtet. Ferner bezieht sich die Erfindung auf eine aus einer chromoxidbildenden Legierung bestehenden Platte mit einer schichtförmigen Anreicherung mit Kobalt, Nickel oder Eisen im Bereich der Elektrodenkontaktfläche.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PLT/96/02366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 96 28855 A (CERAMIC FUEL CELLS LIMITED ;BADWAL SUKHVINDER P S (AU); FOGER KARL) 19 September 1996 see claims 1,3,17,52 see page 5, line 9 - line 13 see page 7, line 10 - line 27 see page 8, line 9 - page 9, line 3 see page 10, line 12 - line 25; example 12	1-3,5,6
P,Y	---	4
Y	DE 44 10 711 C (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 7 September 1995 cited in the application see claims 1,8 ---	4
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 1997

Date of mailing of the international search report

06.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/DK 95/02366

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 446 680 A (ASEA BROWN BOVERI) 18 September 1991 see column 12, line 20 - line 51; claim 2; figure 1; example 4 see column 5, line 54 - line 56	5
A	---	1-4,6
X	DE 40 16 157 A (ASEA BROWN BOVERI) 13 December 1990 see figure 1; example 6	5
A	---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 009, 31 October 1995 & JP 07 153469 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 16 June 1995, see abstract	1
P,A	---	1
	EP 0 714 147 A (SULZER INNOTEC AG) 29 May 1996 see claims 1,5; figures 3,4 see column 3, line 58 - column 4, line 3 see column 5, line 14 - line 16	
A	---	
	SOLID STATE IONICS, vol. 52, no. 1/03, 1 May 1992, pages 69-75, XP000409626 KOFSTAD P ET AL: "HIGH TEMPERATURE CORROSION IN SOFC ENVIRONMENTS" see page 72, right-hand column, paragraph 2 - page 74, left-hand column, last paragraph	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inv. No. Application No

PCT/D/96/02366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9628855 A	19-09-96	AU 4931596 A	02-10-96
DE 4410711 C	07-09-95	AU 2108495 A	17-10-95
		WO 9526576 A	05-10-95
		EP 0753209 A	15-01-97
		NO 964108 A	27-09-96
EP 0446680 A	18-09-91	JP 4220954 A	11-08-92
DE 4016157 A	13-12-90	NONE	
EP 0714147 A	29-05-96	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Anmeldes Aktenzeichen
PC 96/02366

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 H01M8/02

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 96 28855 A (CERAMIC FUEL CELLS LIMITED ;BADWAL SUKHVINDER P S (AU); FOGER KARL) 19. September 1996 siehe Ansprüche 1,3,17,52 siehe Seite 5, Zeile 9 - Zeile 13 siehe Seite 7, Zeile 10 - Zeile 27 siehe Seite 8, Zeile 9 - Seite 9, Zeile 3 siehe Seite 10, Zeile 12 - Zeile 25; Beispiel 12	1-3,5,6
P,Y	---	4
Y	DE 44 10 711 C (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 7. September 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,8 ---	4
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 1997

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

06.06.97

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

D'hondt, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 446 680 A (ASEA BROWN BOVERI) 18.September 1991 siehe Spalte 12, Zeile 20 - Zeile 51; Anspruch 2; Abbildung 1; Beispiel 4 siehe Spalte 5, Zeile 54 - Zeile 56	5
A	---	1-4,6
X	DE 40 16 157 A (ASEA BROWN BOVERI) 13.Dezember 1990 siehe Abbildung 1; Beispiel 6	5
A	---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 009, 31.Oktober 1995 & JP 07 153469 A (SANYO ELECTRIC CO LTD), 16.Juni 1995, siehe Zusammenfassung	1
P.A	---	
	EP 0 714 147 A (SULZER INNOTECH AG) 29.Mai 1996 siehe Ansprüche 1,5; Abbildungen 3,4 siehe Spalte 3, Zeile 58 - Spalte 4, Zeile 3 siehe Spalte 5, Zeile 14 - Zeile 16	1
A	---	
	SOLID STATE IONICS, Bd. 52, Nr. 1/03, 1.Mai 1992, Seiten 69-75, XP000409626 KOFSTAD P ET AL: "HIGH TEMPERATURE CORROSION IN SOFC ENVIRONMENTS" siehe Seite 72, rechte Spalte, Absatz 2 - Seite 74, linke Spalte, letzter Absatz -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PLI/DE 96/02366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9628855 A	19-09-96	AU 4931596 A	02-10-96
DE 4410711 C	07-09-95	AU 2108495 A	17-10-95
		WO 9526576 A	05-10-95
		EP 0753209 A	15-01-97
		NO 964108 A	27-09-96
EP 0446680 A	18-09-91	JP 4220954 A	11-08-92
DE 4016157 A	13-12-90	KEINE	
EP 0714147 A	29-05-96	KEINE	